

# **INVERSION DE FASES Y CONTROL MORFOLÓGICO EN ABS OBTENIDOS A PARTIR DE POLI(ESTIRENO-*b*-BUTADIENO) MEDIANTE UN PROCESO MASA-MASA Elizarrarás, D<sup>1</sup>.; Morales, G.<sup>1\*</sup>, R. Díaz de León<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>\*Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna, 140, Saltillo, Coahuila, 25100, México. [gmorales@ciga.mx](mailto:gmorales@ciga.mx)

En este trabajo se explora el desarrollo morfológico del ABS sintetizado a partir de copolímeros S-*b*-B, con bloques parcialmente aleatorizados y 40% en peso de unidades repetitivas estirénicas a una concentración del 6% en peso. La característica más relevante es la obtención de partículas del tipo salami, utilizando un proceso masa-masa, donde la primera etapa masa se realizó con agitación y la segunda, en modalidad estacionaria. Se identificaron tres novedosas e importantes formas de regulación de tamaño y/o forma de partícula: la conversión hasta la cual se extiende la etapa masa agitada, la polidispersidad del bloque estirénico del hule utilizado y las condiciones de síntesis durante la etapa masa en modalidad estacionaria. En todos los casos fue posible obtener materiales con resistencia al impacto Izod entre los 75 y 230 J/m.

## **Introducción.**

Un material análogo al ABS es el poliestireno de alto impacto, o HIPS por sus siglas en inglés, el cual se obtiene mediante la polimerización en masa de estireno en presencia de un hule, generalmente polibutadieno. Existen numerosos estudios sobre el desarrollo de la morfología de este material. Uno de los tópicos más profundizados es la generación de partículas con morfologías exclusivamente de los tipos tipo punto, varilla o núcleo-coraza a partir de poli(estireno-*b*-butadieno), cuyo contenido estirénico rebase el 30% en peso, dependiendo de las condiciones de síntesis. Este tipo de partículas no confiere reforzamiento significativo al HIPS<sup>1,2</sup>. Sin embargo, en el caso del ABS no existen estudios que revelen cuál es el desarrollo morfológico de este material al utilizar copolímeros en bloque de estireno y butadieno como hule.

En este trabajo se estudia el desarrollo morfológico del ABS sintetizado vía distintas modalidades de copolimerización radicalica en masa de estireno y acrilonitrilo en presencia de poli(estireno-*b*-butadieno), con bloques parcialmente aleatorizados, de aquí en adelante referido como S-*b*-B. Esta polimerización fue llevada a cabo en dos etapas: la primera en presencia de agitación mecánicas y la segunda de manera estática. El factor de estudio más relevante fue la conversión hasta la cual se extendió la primera etapa. Otros factores variados sistemáticamente fueron la polidispersidad del bloque de PS en el S-*b*-B y la forma en que se realizó la segunda etapa masa estática (con iniciador adicional, mediante iniciación térmica, así como con condiciones que permitieran buena y mala transferencia de calor). Uno de los aspectos más relevantes fue la forma en que se suscito el fenómeno de inversión de fases, es decir la transición entre la presencia de la fase SAN en forma discreta a continua. También se evaluó el tipo, tamaño y abundancia (fracción volumen) de las partículas generadas, así como la resistencia al impacto Izod de los materiales obtenidos.

## Sección experimental.

Las características de los S-*b*-B empleados se muestran en la Tabla 1, donde el distintivo entre estos tres copolímeros es la polidispersidad del bloque estirénico. Las formulaciones de ABS contemplaron 6% de S-*b*-B, 0.05% de BPO como iniciador radicalico, 5% de aceite mineral como ayuda de proceso y el resto consistió en una mezcla de estireno y acrilonitrilo en proporción 77.4/22.6 para promover la copolimerización en composición azeotrópica. La primera etapa masa se realizó a 80°C y con una agitación de 70 rpm en un reactor de acero inoxidable de 3.5 L, provisto de ancla y propela de 6 paletas como sistema de agitación. La extensión de esta etapa varió entre los 70 y los 190 minutos.

**Tabla 1-** Caracterización de los copolímeros en bloque parcialmente aleatorizados utilizados.\*

Poli(estireno- <i>b</i> -butadieno) →	S- <i>b</i> -B 4060-1.1	S- <i>b</i> -B 4060-1.43	S- <i>b</i> -B 4060-1.64
Mp del copolímero (kg/mol)	329	318	286.5
Unidades estirénicas totales (% peso)	39.2	39.3	40.5
Unidades estirénicas en bloque (% peso)	30.3	31	30.5
Mp del bloque estirénico (kg/mol)	67	63.6	60.2
Polidispersidad del bloque estirénico	1.1	1.43	1.64

\* Proporcionada por Dynasol Elastómeros, S.A. de C.V.

La segunda etapa de polimerización en masa se realizó sin agitación de tres maneras distintas:

**Esquema A:** Mediante iniciación térmica, a 125°C durante las primeras 10 h y a 150°C durante las 5 h siguientes. La polimerización se realizó en tubos abiertos de 16 mm de diámetro interno, los cuales fueron calentados en un baño de temperatura agitado vigorosamente y presurizado con N<sub>2</sub>.

**Esquema B:** Mediante iniciación térmica, a 125°C durante las primeras 10 h y a 150°C durante las 5 h siguientes. La polimerización se realizó en tubos sellados de 16 mm de diámetro interno y en baño de aceite carente de agitación.

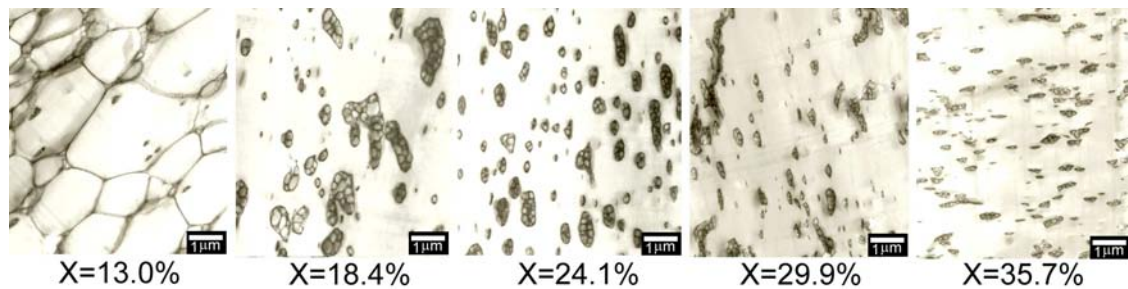
**Esquema C:** Se adicionó 0.1% de perbenzoato de tert-butilo como iniciador radicalico. Polimerización a 125°C durante las primeras 2.5 h y a 150°C durante el período necesario para completar 10 h de reacción en conjunto con la etapa masa agitada. La polimerización se realizó en tubos abiertos de 35 mm de diámetro interno, los cuales fueron calentados en un baño de temperatura carente de agitación y presurizado con N<sub>2</sub>.

La morfología de los productos fue obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión. Adicionalmente, se obtuvo la resistencia al impacto Izod de los materiales sintetizados bajo el esquema A a partir de probetas obtenidas mediante moldeo por compresión.

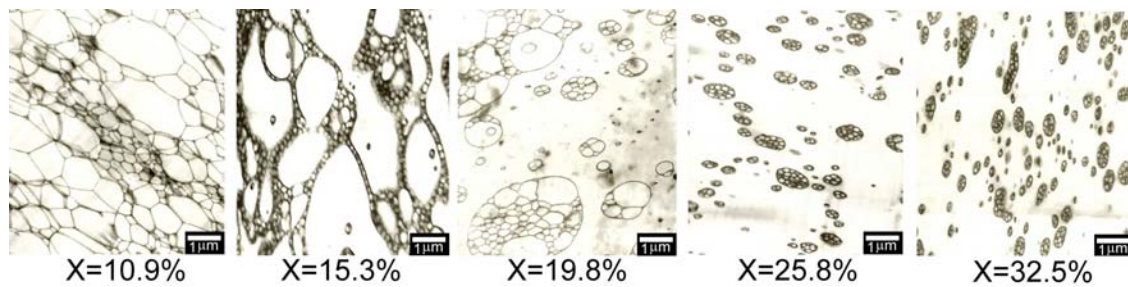
## Resultados y discusión.

En todos los casos estudiados, la morfología de las partículas fue del tipo salami. Las Figuras 1-3 muestran la evolución de la morfología de los productos finales (ABS polimerizado hasta conversión total bajo el esquema A) en función de la conversión hasta la cual se extendió la etapa masa agitada y de la polidispersidad del bloque estirénico del S-*b*-B utilizado. La inversión de fases ocurre a mayores conversiones conforme

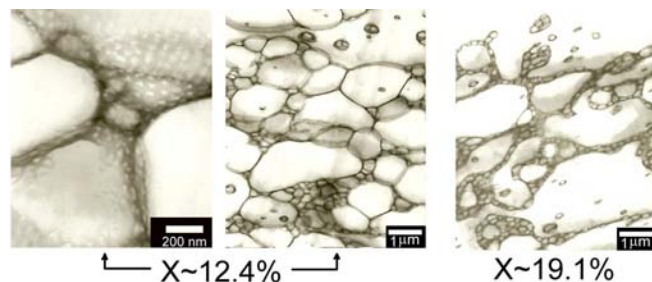
disminuye la polidispersidad del bloque estirénico, y aparentemente el período de inversión de fases está caracterizado por una drástica disminución de la fracción volumen de la fase *S-b-B* con la conversión (Fig. 4). Esta fracción volumen incluye el SAN química y físicamente ocluido dentro de la “membrana de *S-b-B*”. A medida que aumenta la polidispersidad del bloque estirénico esta disminución es más drástica. Luego de dicho período, la fracción volumen es prácticamente constante con la conversión (Fig. 4a) sin embargo, el diámetro promedio de las partículas sufre una apreciable disminución (Fig. 4 b). Esto es muestra de que las oclusiones dentro de las partículas están mayoritariamente constituidas por SAN físicamente atrapado dentro de la membrana *S-b-B*. Al prolongar la agitación durante la etapa masa inicial, los dominios *S-b-B* se rompen por efecto de los esfuerzos de corte crecientes con la conversión, liberando SAN ocluido. Otra de las características morfológicas observadas es la microseparación de fases por segregación intramolecular de los bloques del *S-b-B*, lo que conlleva a que los bloques butadiénicos formen una fase continua y los estirénicos una discreta dentro de los dominios *S-b-B* (Fig.3).



**Figura 1** – Serie morfológica de ABS sintetizado bajo el esquema A, en función de la conversión (X) a la cual se realizó el cambio de etapa masa agitada a estática. Sistema a base de *S-b-B* 4060-1.64

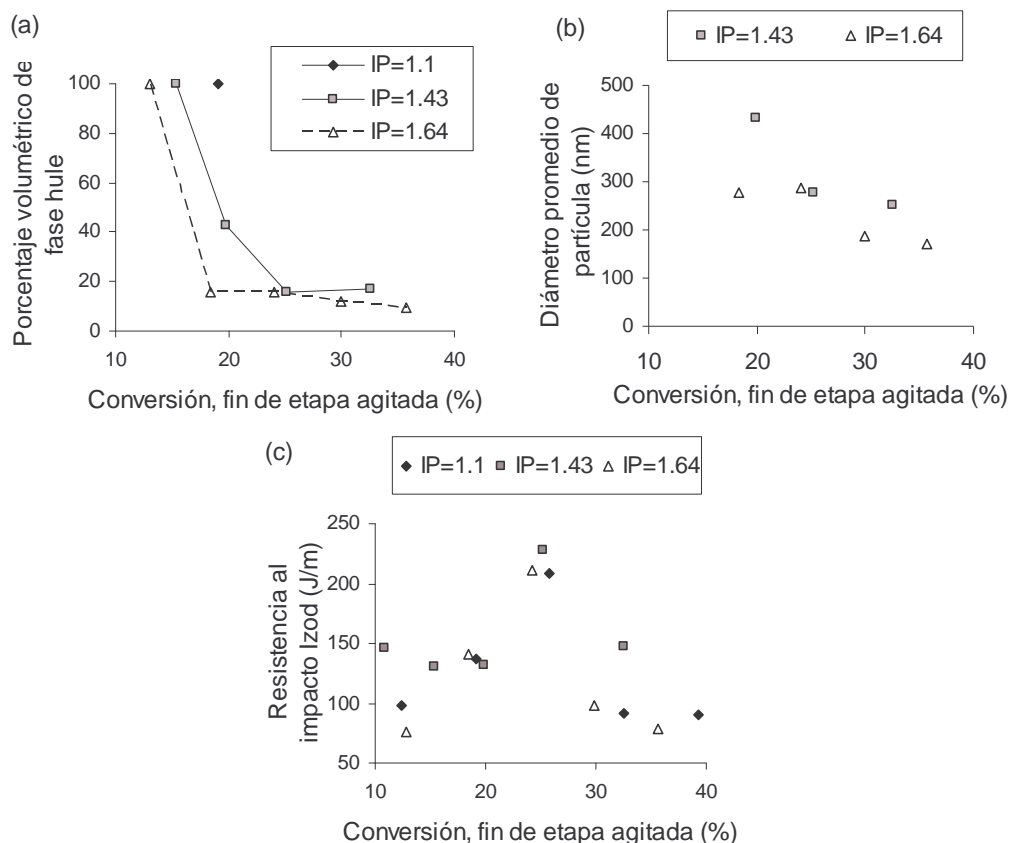


**Figura 2** – Serie morfológica de ABS sintetizado bajo el esquema A, en función de la conversión (X) a la cual se realizó el cambio de etapa masa agitada a estática. Sistema a base de *S-b-B* 4060-1.43



**Figura 3** – Serie morfológica de ABS sintetizado bajo el esquema A, en función de la conversión (X) a la cual se realizó el cambio de etapa masa agitada a estática. Sistema a base de *S-b-B* 4060-1.1

En la Fig. 4 (c) se aprecia un óptimo en la resistencia al impacto aproximadamente a 25% de conversión al término de la etapa masa no agitada. Paralelamente, el porcentaje volumétrico de la fase hule a dicha conversión es de 16% y el diámetro promedio de las partículas es de 280 nm, tanto para el ABS obtenido a partir del S-*b*-B con bloque poliestirénico de alta, como para el de media polidispersidad.



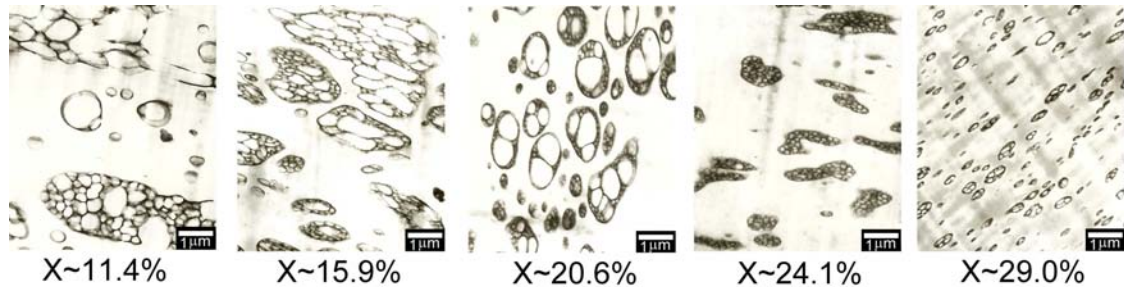
**Figura 4** – (a) Porcentaje volumétrico de fase hule, (b) diámetro promedio de partícula y (c) resistencia al impacto Izod en función de la conversión a la cual termina la etapa de polimerización en masa agitada y comienza la etapa masa en modalidad estática.

Por comparación de las Figs. 2, 5 y 6, las cuales corresponden respectivamente al esquema A, B y C empleados en la etapa de masa estática, puede evidenciarse que una vez detenida la agitación en la primera etapa, las condiciones bajo las cuales continúa la polimerización influyen notablemente en la morfología obtenida. Al realizar la polimerización mediante el esquema B (Fig.5), la ausencia de presurización (más allá de la presión de vapor de los monómeros), propiciaron burbujeo y reflujo de los vapores de monómero lo que pudo ocasionar la ruptura de las membranas de S-*b*-B, provocando una inversión de fases póstuma a la etapa masa agitada, así como disminución en el tamaño de partícula a conversiones mayores, respecto del esquema A.

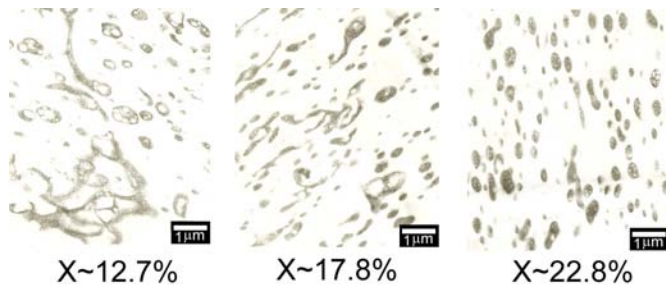
Bajo el esquema C, la adición de PBTB y la acumulación de calor de reacción, provocada por una mala transferencia de calor, conducen a un aumento en la velocidad de polimerización donde la abrupta ruptura de las membranas S-*b*-B observadas en la Fig. 6



pueden ser consecuencia precisamente de dicho aumento, si bien es aún incierto la naturaleza de este fenómeno.



**Figura 5** – Serie morfológica de ABS sintetizado bajo el esquema B, en función de la conversión (X) a la cual se realizó el cambio de etapa masa agitada a estática. Sistema a base de S-b-B 4060 1.43.



**Figura 6** – Serie morfológica de ABS sintetizado bajo el esquema C, en función de la conversión (X) a la cual se realizó el cambio de etapa masa agitada a estática. Sistema a base de S-b-B 4060 1.43.

## Conclusiones.

La morfología de los ABS obtenidos fue en todos los casos del tipo salami. La inversión de fases se retrasa con la disminución de la polidispersidad del bloque estirénico del S-b-B utilizado. La extensión de la etapa inicial de polimerización en masa, en modalidad agitada, tiene una fuerte influencia en el tamaño de partícula obtenida en el producto final. Se comprobó que la estructura morfológica creada hasta el término de la etapa masa agitada puede ser modificada con las condiciones de síntesis empleadas en una posterior etapa de polimerización en modalidad estática. La resistencia al impacto fue aceptable en todos los casos, más aún, existe un comportamiento óptimo de la misma respecto de la conversión en la etapa masa agitada. Esto contrasta el caso de HIPS, donde los mismos copolímeros, en condiciones de polimerización similares proveen morfologías incapaces de conferir resistencia al impacto aceptable <sup>2</sup>.

## Referencias:

1. R. Díaz de León; G. Morales; P. Acuña; J Olivo; L.F. Ramos-DeValle *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 1288.
2. G. Morales; R. Díaz de León; P. Acuña, R. Flores Flores, A.M. Montalvo Robles *Polym. Eng. Sci.* 2006, 46.